



УДК 502.7:661

С.О. ГРИНЬ, к.т.н., доцент, П.В. КУЗНЕЦОВ, к.т.н., доцент

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), м. Харків

## АНАЛІЗ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВАНАДІЙВІСНИМИ ВІДХОДАМИ У ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЦІ УКРАЇНИ

Визначено джерела техногенного забруднення навколишнього середовища сполуками ванадію. Наведено результати дослідження токсичних шламів.

**відходи, ТЕС, ванадій, навколишнє середовище, дослідження, рентгенографічний аналіз, дериватографія**

### ВСТУП

Одним із пріоритетних напрямків розвитку України є забезпечення її екологічної безпеки. Україні, так само, як іншим розвиненим країнам, необхідно створити систему екологічної безпеки, яка враховує особливості вітчизняної економіки. Ця система має передбачати підтримку такого стану економіки і соціальних відносин у суспільстві, за якого діяльність держави й особи свідомо спрямовані на попередження та відвернення виниклих екологічних загроз, на всебічний екологічний захист населення і природних умов його ефективного розвитку. Ми живемо в епоху гострого конфлікту між людиною та природою, коли нераціональна господарська діяльність людини порушила динамічну рівновагу біосфери, що стало головним приводом її прогресивного руйнування.

Не важко зрозуміти, що розвиток цивілізації неможливо уявити без зростання рівня споживання енергії та енергоресурсів. Але збільшення виробництва у кілька разів без якісної зміни технології, організації виробництва та зведення нанівець небезпечних викидів може спричинити екологічну катастрофу. Державі варто звести екологічну чистоту в ранг стратегічної мети, а енергетичну ефективність – у ранг засобу для досягнення цієї мети, оскільки енергетична ефективність найтісніше пов'язана з екологією.

### ЕНЕРГОПОСТАЧАННЯ ТА ЕКОЛОГІЧНА СИТУАЦІЯ В УКРАЇНІ

В Україні склалися досить напружені екологічні обставини, які пов'язані із загальним багаторічним нагромадженням великої кількості забруднюючих речовин та надто небезпечних твердих відходів промислового виробництва. Сумарно в атмосферу, гідросферу і літосферу нині викидають не менше 60 млн т твердих речовин. Техногенне навантаження на території України в 6–7 разів

зів вище, ніж пересічно у розвинених країнах Європи [1]. За оцінками Міжнародного інституту менеджменту до-вкілля (Швейцарія), якщо до 1989 р. розміри щорічних втрат України від погіршення середовища становили 15–20 % валового національного доходу, то наприкінці ХХ ст. у зв'язку зі зниженням ВНД перевищили 35 % і стали найбільшими у світі [2]. Зони «екологічного лиха» охоплюють понад 15 % усієї території України: це Чорнобильська зона, Донбас, Кривбас, Придніпров'я, Придністров'я, Північний Крим, узбережжя Чорного й Азовського морів.

До початку ХХІ ст. стаціонарні джерела і транспортні засоби України викидали в атмосферу приблизно 6 млн т шкідливих забруднюючих речовин, найбільший вплив на атмосферне повітря у великих містах мали промисловість і комунально-побутове господарство. Із загальної маси викидів в атмосферне повітря на частку підприємств енергетики України припадає майже 53 % (оксиди вуглецю, оксиди азоту, вуглеводневі сполуки, легкі органічні сполуки, інші). Якщо в середньому по Україні одне підприємство викидало 291 т шкідливих речовин, то в енергетиці – 6997 т [3].

На традиційну енергетику припадає такий процент від усіх викидів в атмосферу по областях: Донецька – 30 %, Дніпропетровська – 24 %, Луганська – 18 %, Запорізька – 49 %, Харківська – 58 %, Івано-Франківська – 73 %, Київська – 67 %, Вінницька – 71 % [3].

Таким чином, сьогодні в Україні одним із основних стаціонарних джерел забруднення довкілля є енергетика. У цих умовах надзвичайно важливою є інтеграція енергетики й екології, взаємозв'язок екологічних аспектів енергетики та енергетичних аспектів екології.

### ХАРАКТЕРИСТИКА СПЛУК ВАНАДІЮ У ВІДХОДАХ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ

Забруднюють довкілля України тверді відходи спалювання вуглеводневої сировини на енергетичних установ-

ках ТЕС. У процесі спалювання твердого та рідкого палива на теплових електростанціях утворюються відходи, при цьому продукти спалювання у кілька разів перевищують обсяги використаного палива через взаємодію повітря з нітрогеном та киснем (у 4 рази – при спалюванні вугілля). На цей час в Україні є близько 25 млрд т відходів промисловості, які займають 160 тис. гектарів придатної для використання землі [4]. Щорічно кількість твердих відходів зростає на 1 млрд т, що призводить до появи економічних, екологічних, соціальних проблем. Тому утилізація твердих продуктів спалювання палива на теплових електростанціях та одержання цінних продуктів із відходів є актуальною проблемою сучасності, вирішенням питань охорони навколишнього природного середовища. Найбільш цінними речовинами у твердих відходах ТЕС є сполуки ванадію, які викидаються у навколишнє природне середовище при спалюванні органічного палива (мазута). Сполуки ванадію токсичні і, якщо потрапляють у навколишнє середовище, вступають у взаємодію поміж собою та з компонентами біосфери, чим шкідливо впливають на фауну, флору та людину (ПДК для «золи мазутної ТЕС» і для  $V_2O_5$  складає  $0,002 \text{ мг/м}^3$ ). Ці сполуки впливають на органи дихання, систему кровообігу та нервову систему, а також викликають алергічні захворювання шкіри, чим пагубно діють на здоров'я людини [5]. Велика частина оксиду ванадію (100–500 т/рік) з твердими продуктами спалювання мазуту в енергетиці скидається до шламонагромаджувачів, де поступово безповоротно губиться і забруднює довкілля.

У системі енергетики України знаходиться майже 30 теплових електростанцій, більша частина яких має блоки, де спалюється тверде та рідке паливо. Потужність найбільших ТЕС і ТЕЦ України та використання палива на них наведено у табл. 1.

**Таблиця 1 – Найбільші теплові електростанції України**

Електростанції	Потужність, млн кВт	Паливо, що використовується
Запорізька ТЕС	3,6	газ (мазут)
Вуглегірська ТЕС	3,6	газ (мазут)
Криворізька ТЕС	3,0	газ
Зміївська ТЕС	2,4	вугілля
Придніпровська ТЕС	2,0	газ
Луганська ТЕС	2,0	вугілля
Слав'янська ТЕС	1,93	вугілля, газ
Трипільська ТЕС	1,8	мазут
Курахівська ТЕС	1,46	вугілля
Київська ТЕЦ–6	0,8	вугілля
Київська ТЕЦ–5	0,7	вугілля
Кременчуцька ТЕЦ	0,8	вугілля

Як видно з табл. 1, частина теплових електростанцій використовує мазут. Продукти спалювання мазуту на те-

плових станціях залежно від їх утворення можна розподілити на такі групи [6]:

- шлак, що утворюється у топках енергетичних котлів, вміщує найбільшу кількість ванадію (концентрація у шлаку близько 30 %  $V_2O_5$ );
- зола, яка накопичується у газоходах, борових (до 5 %  $V_2O_5$ ), димовій трубі (2–4 %  $V_2O_5$ ), на конвективній поверхні нагріву (до 15 %  $V_2O_5$ );
- шлам, що утворюється в результаті переробки безпосередньо на ТЕС змивної води після очищення конвективної поверхні нагріву котлів та регенеративних повітря-підігрівачів. У результаті планового очищення агрегатів практично все переходить у гідрозмив для утилізації у шлами. Вміст оксиду ванадію (V) складає 5–10 %.

Необхідно відзначити нерівномірне розподілення на території України цих джерел забруднення, що призводить до неоднакового екологічного навантаження на окремі регіони ванадійвмісними токсичними відходами. Найбільша концентрація сполук ванадію припадає на Донецький, Київський, Запорізько-Криворізький регіони. Значну небезпеку сполуки ванадію  $V^{+5}$  становлять для водного басейну, оскільки вони добре розчинні у воді навіть за невисоких температур. Тому попадання вологи на шламові відходи сприяє розчиненню частини сполук ванадію і розповсюдженню токсичних стоків на значну територію. Найбільше шкідливими сполуками забруднюється басейн р. Дніпро (Київські ТЕЦ–5 і ТЕЦ–6, Трипільська ТЕС, Білоцерківська, Кременчуцька ТЕЦ, Запорізька ТЕС та ін). У р. Дніпро зі стоками потрапляє 250 т ванадійвмісних речовин, які шкідливо діють на гідросферу. Теплові електростанції Донецького регіону отруюють воду у річках Дніпро, Сіверський Донець, Міус, Кальміус та ін. Ладизинська ТЕС знешкоджує ванадієм басейн річки Південний Буг.

Додаткове очищення води від токсичних металів вимагає значних фінансових витрат, оскільки водою для пиття в Україні, наприклад, із Дніпра користуються близько 30 млн людей.

### ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК ВАНАДІЮ У ВІДХОДАХ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

Вихідним матеріалом для дослідження фізико-хімічних властивостей та фазового складу відходів були ванадійвмісні тверді залишки спалювання вуглеводневої сировини на теплових електростанціях. Для дослідження складу відходів брали зразки твердих залишків на Вуглегірській, Запорізькій ТЕС, Київській ТЕЦ–5, Харківській ТЕЦ–5 та Кременчуцькій ТЕЦ. Залежно від місця утворення твердих відходів при спалюванні мазуту хімічний склад зразків значно відрізняється як за вмістом  $V_2O_5$ , так і інших сполук (табл. 2).



Таблиця 2 – Хімічний склад твердих сполук спалювання мазуту на теплових електростанціях

Назва ТЕС та зразків	Масовий склад основних компонентів, %									
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NIО	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	C
<b>Золошлак</b>										
Київська ТЕЦ–5	29,3	6,8	10,5	8,2	6,8	0,23	2,0	3,8	8,2	2,6
Запорізька ТЕС	33,8	7,24	13,3	1,59	3,45	0,2	0,99	0,8	3,4	3,7
Харківська ТЕЦ–5	26,8	4,1	7,5	7,6	8,5	0,4	1,5	0,9	3,2	3,1
<b>Зола</b>										
Київська ТЕЦ–5	22,3	5,1	12,2	6,7	5,3	0,3	2,3	1,7	5,8	1,6
Вуглегірська ТЕС	26,5	6,1	13,7	1,9	8,5	0,2	1,5	3,4	3,3	1,5
Кременчуцька ТЕЦ	17,2	3,1	19,1	9,5	11,8	0,5	1,8	3,1	0,1	3,6
<b>Золошлам</b>										
Київська ТЕЦ–5	7,7	1,6	24,8	10,8	5,1	0,15	2,3	5,1	3,9	2,6
Вуглегірська ТЕС	10,5	3,7	15,5	18,6	2,8	0,3	1,6	0,3	5,6	1,9
<b>Зола «уноса»</b>										
Харківська ТЕЦ–5	2,1	0,91	2,7	0,23	0,35	0,37	0,48	0,15	5,8	78,3
Кременчуцька ТЕЦ	1,9	0,45	3,5	0,15	0,3	0,45	0,5	0,1	3,12	82,9

Масовий вміст оксиду ванадію (V) складає від 1,9 до 33,8 %, вуглецю 0,1–82,9 %; сульфур – 2,7–16,5 %, оксиду сіліцію 0,3–28,1 %, що значно ускладнює розробку ефективних заходів захисту довкілля від шкідливих сполук.

Вивчено дисперсний склад твердих відходів спалювання мазуту. Встановлено, що зола і шлами ТЕС різко відрізняються за дисперсним складом: найбільш дрібнодисперсні частинки з розмірами  $d_{50}=4$  мкм мають шлами Запорізької ТЕС, а крупнодисперсні з розміром  $d_{50}=200$  мкм – зола Вуглегірської ТЕС. Вивчені мікроструктура, форма та розмір частинок. Питома поверхня частинок складає 1753–2312 м<sup>2</sup>/кг, а істинна щільність зольних залишків дорівнює 1520–3470 кг/м<sup>3</sup>. Такі частинки розносяться повітрям на значні відстані, що створює загрозу забруднення далеко від самих об'єктів.

Досліджено фазовий склад на дифрактометрі ДРОН–3М у СоК2-випромінюванні. Встановлено, що основною рудною складовою золошлаків та «багатої» золи є залізо-нікелевий і залізо-ванадієвий шпінеліди. У золошлаках фаза шпінеліду складає за масою 70–75 % за вмістом 30–40 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7]. Частина ванадію зв'язана у бронзи типу MeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; MeV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>; Me<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>13,3</sub>.

У золошламах встановлено наявність мета- і піриванадатів нікелю (NiVO<sub>3</sub> та Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), кальцію (Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) та кристалів гіпсу. Аналогічно, як і в золошлаках, у шламах присутні деякі складові піроксену (FeSiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>) [7].

Рентгенографічний аналіз показав, що зола «винесення» рентгеноаморфна і близька до технічного вуглецю. Вміст у ній вуглецю досягає 80 %, а сірки – 3–4 %. У золі «винесення» визначені тетраоксидсульфур ванаділ – VOSO<sub>4</sub>, сульфати заліза та інших металів [7].

Вивчено термічну поведінку досліджуваних фаз за допомогою дериватографа фірми MOM. Визначені ендотермічні та екзотермічні ефекти в інтервалі температур

20–1000 °C і здійснений аналіз процесів, які проходять при нагріванні досліджуваних зразків.

## ВИСНОВОК

Проаналізовано вплив забруднюючих речовин промислових відходів на навколишнє середовище. Показано, що сьогодні в Україні одним із основних джерел забруднення є енергетика і тому надзвичайно важливою є інтеграція енергетики і екології.

Вивчено джерела техногенних ванадійвмісних токсичних забруднень довкілля, розподілення їх по території держави. Запропонована методика визначення викидів ванадійвмісних речовин відповідно до місця їх утворення, з'ясовані фактичні обсяги твердих продуктів на 7 основних теплових електростанціях держави.

Вивчено забруднення сполуками ванадію басейнів річок і доведено, що найбільш шкідливими сполуками забруднюються басейни річок Дніпра і Південного Бугу.

Встановлено нерівномірне розподілення ванадійвмісних речовин по території України та різне екологічне навантаження на ці регіони. Доведено, що найбільшу небезпеку становлять добре розчинні у воді сполуки ванадію V<sup>+5</sup>.

Досліджено гранулометричний склад, мікроструктуру, форму та розміри частинок золи та шламу ТЕС. Термогравіметричні дослідження підтвердили вміст сполук, які встановлені при вивченні складу рентгенографічним методом.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Малахов Ю.В. О стратегии развития электроэнергетики Украины / Ю.В. Малахов, Н.Е. Шевченко,

- И.Е. Воробьев // Энергетика и электрификация. – 2001. – № 7. – С. 8–14.
2. Маляренко В.А. Энергетика и окружающая среда Украины // Труды международного экологического конгресса. Новое в экологии и БЖД. – СПб, 2001. – Т. 1. – С. 97–100.
  3. Паливно-енергетичний комплекс України на порозі третього тисячоліття / Під заг. ред. А.К. Шидловського, М.П. Ковалка. – К.: Наука, 2001. – 400 с.
  4. Бабенко В. Відходи в доходи // Урядовий кур'єр. – 2008. – № 136–137. – С. 4.
  5. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 625.
  6. Українська радянська енциклопедія. Т. 11, Кн. 2. – Київ : Головна редакція УРЕ, 1984. – С. 166–169.
  7. Гринь Г.И. Экологические аспекты использования ванадиевой продукции в машиностроении / Г.И. Гринь, Т.Ф. Жуковский, П.В. Кузнецов // Високі технології в машинобудуванні : Вісник НТУ «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 2 (11). – С. 138–141.
  8. Жуковский Т.Ф. Исследование способа подготовки твердых отходов энергетических установок для извлечения соединений ванадия / Т.Ф. Жуковский, С.А. Гринь // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков : НТУ «ХПИ», 2003. – № 11, Т. 1. – С. 57–61.

*Поступила в редакцию 26.01.2009*

Показаны источники техногенного загрязнения окружающей среды соединениями ванадия. Приведены результаты исследования токсичных шламов.

Sources of technogenic pollution of the environment by vanadium compounds are determined. Results on investigating toxic sludge are resulted.